Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

„Ueber Lösungen des Chromhydroxydes in Basen."

Inaugural-Dissertation,

welche,

nebst den beigefügten Thesen,

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Sonnabend, den 14. Juni 1902, mittags 1 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Waldemar Fischer.

ACAD. LUDO NAT. BIBL.

Opponenten:

Herr Dr. **Baumann.**

Herr Dr. **Sakur.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1902.

Herrn Professor Dr. Carl Hintze

als ein kleines Zeichen

meiner Verehrung

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1901 und im Wintersemester 1901/02 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

und

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. O. E. Meyer

meinen herzlichsten Dank für die mir stets erwiesene grosse Freundlichkeit auszusprechen.

Auch Herrn Privatdocenten

Dr. Walter Herz

bin ich für die Anregung und die freundliche Unterstützung bei der Arbeit zu grossem Danke verpflichtet.

Es ist ein häufig beobachteter Eall, dass sich Körper von gleicher chemischer empirischer Zusammensetzung verschieden verhalten. Man hat diese Erscheinung mit Hilfe der Atom- und Molekulartheorie auf 3 Weisen zu erklären vermocht:

1. Körper, die sich bei gleicher Zusammensetzung des Moleküles durch die Anordnung der Moleküle zu einander unterscheiden, werden als polymorphe bezeichnet.

2. Körper, die sich dadurch von einander unterscheiden dass die Anzahl der gleichen Atome im Molekül des einen, ein einfaches Vielfaches der im Molekül des anderen enthaltenen darstellt, stehen im Verhältniss der Polymerie zu einauder;

3. Körper, die sich bei der gleichen Anzahl gleicher Atome im Molekül durch die verschiedene Anordnung der Atome im Molekül unterscheiden, bezeichnet man als isomer. Die Anzahl der, namentlich aus der organischen Chemie bekannten Isomeren und Polymeren ist eine ungeheure; wohl seltener ist dagegen die Erscheinung der Polymorphie. Umsetzungen, bei denen Verbindungen, die im Verhältniss der Polymorphie, Polymerie oder Isomerie zu einander stehen, sich in einander umwandeln, sind nicht selten. Es kann

dies geschehen durch Veränderung der räumlichen Lagerung der Moleküle, oder durch Zerfall in einfachere und Bildung von zusammengesetzten Molekülen, oder auch endlich durch Umlagerung der Atome im Molekül. Ein Beispiel für die erste Kategorie ist vielleicht der Uebergang von monoklinem in rhombischen Schwefel; für die zweite die Bildung von N_2O_4 aus NO_2, von Cyansäure aus Cyanursäure; für die dritte die Umwandlung von cyansaurem Ammoniak in Harnstoff, die von der Enolform des Acetessigesters in die Ketoform (Tautomerie), die Verwandlung der d-Mannonsäure in die d-Gluconsäure beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser etc.

Die Polymorphie ist durch ihre Entstehung — die verschiedene Anordnung der Moleküle auf den festen Zustand beschränkt, polymorphe Formen geben also identische Schmelzen und Dämpfe [1]), sie liefern identische Abkömmlinge [2]), während isomere und polymere Formen oft in allen drei Aggregatzuständen bestehen und verschiedene Abkömmlinge liefern können.

Diese Unterscheidung ist in der Praxis nicht immer leicht durchzuführen.

„Es ist mitunter wohl denkbar, dass sich die Isomeren in Lösung so schnell umlagern, dass die Verschiedenheit der Lösungen nicht mehr nachweisbar ist [3])." Auch das zweite Kennzeichen, die Bildung verschiedener Abkömmlinge versagt zuweilen, so sind z. B. normale Cyansäureester nicht mit Sicherheit bekannt, während die der Isocyansäure leicht

---

[1]) Ostwald, Grundriss d. allg. Chemie, S. 232.

[2]) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, S. 402—403

[3]) Wegscheider, Monatshefte 919. (1901.)

darstellbar sind. Deshalb modifiziert Wegscheider diese Merkmale dahin: „Stoffe sind als isomer zu betrachten, wenn sie nicht identische Abkömmlinge liefern, oder identische, bei denen aber die Reaktionsfähigkeit unter gleichen Bedingungen sehr verschieden ist.“ Als weiteres Kennzeichen giebt Schaum folgendes an:

„Das Charakteristische für die Polymorphie krystallisierter Phasen ist die Umwandlungsfähigkeit derselben im krystallisierten Zustande (ohne Lösungsmittel). Diejenigen Fälle, die eine solche Umwandlung unter keinen Umständen zeigen, wird man zur chemischen Isomerie rechnen müssen [1]).“

Dagegen bemerkt Wegscheider [2]): „In der Litteratur findet sich eine nicht unerhebliche Anzahl von Angaben über Umlagerungen (bei typisch isomeren, d. h. sicher struktur verschiedenen Verbindungen) im festen Zustande. Es ist schwer anzunehmen, dass da immer etwas Lösungsmittel im Spiele gewesen ist.

Das α-Acetyldibenzoylmethan z. B. lagert sich nach Claisen auch in reinem Zustande in die β-Form um. Bei dem labilen Oxim der β-Benzoylpropionsäure wird ausdrücklich angegeben, dass die Umwandlung auch im Exsiccator erfolgt, wenn auch etwas langsamer als an der Luft.“

Infolgedessen kann die Umlagerungsfähigkeit im festen Zustande kaum als Unterscheidungsmittel für Polymorphie und Isomerie dienen. Wegscheider schlägt nun folgendes als Kennzeichen vor: „Liegt der Schmelzpunkt der in der

---

[1]) Liebig's Annalen 300, 218. (1898).

[2]) Wegscheider, Monatshefte 1901, 427.

Nähe des Schmelzpunktes labilen Form höher als der Schmelzpunkt der unter gleichen Umständen stabilen Form, so handelt es sich sicher um Isomerie, nicht um Polymorphie, liegt dagegen der Schmelzpunkt der in der Nähe des Schmelzpunktes labilen Form tiefer als der der stabilen, so kann Isomerie oder Polymorphie vorliegen[1]).“ Die Notwendigkeit der Umwandlung folgt aus der Phasenregel:

$$P + F = 2 + n$$

wenn P die Phasen, F die Freiheiten und n die Stoffe bedeuten. Haben wir 2 polymorphe Formen, so sind 3 Phasen (Modification a und b und Dampf) und ein Stoff vorhanden. Daher ist:

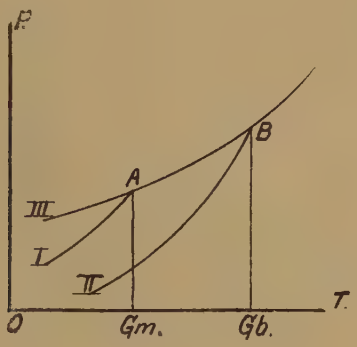
$$F = 3 - 3 = 0$$

d. h. das Gebilde ist nur noch an einem Punkte beständig, dem Umwandlungspunkte, und muss bei allen anderen Punkten eine Umwandlung erleiden. „Die stabilere Modification muss nun die kleinere Löslichkeit und Dampftension haben, weil nur unter diesen Umständen sowohl in Berührung mit Lösungsmittel durch Vermittlung der Lösung als durch Vermittlung des Dampfes eine Umwandlung der metastabilen in die stabile Form stattfinden muss. Beim umgekehrten Löslichkeitsverhältnisse würde diese Umwandlung bei geeigneter Anwendung des Lösungsmittels im umgekehrten Sinne vor sich gehen können; die direkte Umwandlung würde dann die Möglichkeit eines Kreisprozesses in sich schliessen, was einem Perpetuum mobile gleichkäme. Tragen wir nun die Maximaltension P der

---

[1]) Monatshefte. 931, 932 (1901).

beiden Modificationen I und II als Funktion der Temperatur auf, so entspricht I die höhere Maximaltension dem metastabilen Zustande.



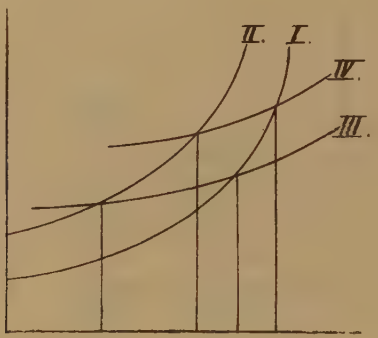
Wird jetzt noch als dritte Curve III eingetragen, welche die Maximaltension des geschmolzenen Körpers darstellt, so entsprechen offenbar die Schnittpunkte A und B von I und II den respektiven Standpunkten der beiden Modifikationen und wie ersichtlich, weist der Schmelzpunkt der metastabilen Form auf eine tiefere Temperatur[1]). Wenn dagegen die Schmelzen verschieden und die Dämpfe identische sind, so ist dieser Schluss nicht mehr durchführbar.

Sind I und II die Dampfdruckkurven zweier festen Körper und III und IV die der Flüssigkeiten, so kann entweder I zu III und II zu IV gehören, dann hat die stabile feste Form den tieferen Schmelzpunkt, oder es kann II zu III und I zu IV gehören, dann hat die labilere Form den

---

[1]) van't Hoff, Vorlesungen II, 126.

den tieferen Schmelzpunkt[1]). Aus der oben citierten Stelle von Van't Hoff folgt auch, dass von 2 Polymorphen das unter den Bedingungen Unbeständigere die grössere Löslichkeit haben muss.



Wegscheider spricht daraufhin folgenden Satz aus: „Wenn von zwei festen, ineinander verwandelbaren Körpern derjenige, welcher unter den bestimmten Umständen unbeständig ist, unter denselben Umständen die kleinere Löslichkeit hat, so liegt Isomerie oder Polymerie vor.“ Das letzte Kennzeichen endlich, das Wegscheider angiebt, ist folgendes: „Isomerie ist als wahrscheinlich zu erachten, wenn übersättigte Lösungen, Schmelzen oder Dämpfe durch eine der beiden festen Formen rasch, durch die andere nur langsam zur Krystallisation gebracht werden.“ Zu diesem Satze führt folgende Ueberlegung: Es wird durch Impfen mit der beständigen Phase die labile Beständigkeit einer anderen Phase aufgehoben, was aus der Phasenregel folgt. Nehmen wir eine überkaltete Schmelze als das Beispiel

[1]) Wegscheider, Monatshefte 931 (1891).

eines labilen Zustandes, so haben wir, die Dampfphase mitgerechnet,

$$2 + F = 2 + 1,$$

d. h. das Gebilde hat noch eine Freiheit. Fügen wir dazu einen festen Krystall desselben Stoffes, so erhalten wir drei Phasen

$$3 + F = 3,$$

d. h. das Gebilde ist nur noch an einem Punkte, dem Schmelzpunkte, beständig; da wir aber eine überkaltete Schmelze haben, so muss alles fest werden. Weil nun der Definition der Polymorphie entsprechend verschiedene feste Körper zu derselben flüssigen und gasförmigen Phase gehören, so muss durch Einwirkung der festen Phasen die Uebersättigung aufgehoben werden. Ganz anders ist der Fall bei Isomeren, die wir als zwei Stoffe betrachten können. Impfen wir die überkaltete Schmelze des einen Isomeren mit der dazu gehörigen festen Phase, so tritt der vorhin erwähnte Fall ein, dass die Ueberschmelzung aufgehoben wird. Impfen wir dagegen die Schmelze mit dem anderen Isomeren, so haben wir eine Phase, aber auch einen Stoff mehr

$$3 + F = 2 + 2,$$

d. h. das Gebilde hat noch eine Freiheit, eine Umwandlung braucht nicht einzutreten; der feste Stoff wirkt dann nur wie ein Fremdkörper, vielleicht durch seine Oberfläche. Dabei muss vorausgesetzt werden, dass sich der zugesetzte Stoff unter den vorhandenen Bedingungen nicht in sein Isomeres umwandelt und dadurch die Uebersättigung aufhebt.

Wegscheider untersucht auf diese Grundsätze hin in Gemeinschaft mit Kaufler die Allotropie des Phosphors[1]).

Ostwald hält den roten und gelben Phosphor für polymorph[2]), doch erheben Wegscheider und Kaufler dagegen folgende Einwendungen:

1. „Die beiden festen Formen erleiden mit sehr verschiedener Geschwindigkeit dieselben chemischen Umwandlungen. Die Entzündungstemperatur und das Verhalten der beiden Modifikationen gegen Brom ist sehr verschieden[3]).

2. „Wenn die beiden Phosphorformen im Verhältnis der Polymorphie stehen, so müssen ihre flüssigen Formen identisch sein. Dann sind konzentrierte Lösungen von gelbem Phosphor stark übersättigte Lösungen von rotem Phosphor, ebenso geschmolzener gelber Phosphor stark übersättigter flüssiger roter Phosphor. Wenn das richtig ist, so steht zu erwarten, dass durch Einsaat von rotem Phosphor gelber Phosphor in geschmolzenem Zustande oder in konzentrierter Lösung leicht in ersteren übergeführt werden kann."

Beide Versuche wurden angestellt und ergaben ein negatives Resultat. „Die Lösung von gelbem P in CS_2 geimpft mit rotem erlitt innerhalb von 31 Tagen keine Veränderung; die Versuche mit der Schmelze ergaben, dass bei Temperaturen bis 200° gelber P gegen eine Einsaat von rotem P nicht empfindlich ist. Bei 250° trat allerdings reichliche Abscheidung von rotem Phosphor aus der Schmelze auf, die Verfasser erklären das aber so, dass die Bildung

---

[1]) Wegscheider und Kaufler, Monatshefte XXII. 700 u. ff.

[2]) Grundlinien der anorg. Chemie 357.

[3]) Lehmann, Molekularphysik II, 192. — Merz und Weith, Ber. d. d. chem. Gesellschaft, 6, 519.

von rotem P aus gelbem unter 200° nur langsam verläuft, bei 250° dagegen viel schneller wird. Es verdoppelt sich ja die Reaktionsgeschwindigkeit bei je 10° Temperatursteigerung. Die Verfasser schliessen aus diesen Gründen auf Isomerie oder Polymerie. Diese Ansicht wird bestätigt durch eine Arbeit von Schenk, der den Verlauf der Phosphorumlagerung untersucht hat. Entspricht die Umlagerung einer monomolekularen Reaktion, so muss die Gleichung:

$$1. \qquad k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0 - a}{C - a}$$

gelten, während für einen n — molekularen Reaktionsverlauf der Umsetzung die Gleichung:

$$2. \quad ls = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{(C-a)^{n-1}} - \frac{1}{(C_0-a)^{n-1}} \right\}$$

gelten müsste, wenn C die Konzentration des gelben P im Lösungsmittel, T die Zeit, C_0 die Konzentration bei Beginn des Versuches und a die Sättigungskonzentration des roten Phosphors im Lösungsmittel darstellt. Misst man nun nach verschiedenen Zeiten T die Konzentrationen C und ist a die Sättigungskonzentration des roten Phosphors bei der entsprechenden Temperatur bekannt, so kann man durch Einsetzen dieser Werte in die Gleichung und durch nacheinanderfolgender Einsetzung von 2, 3, 4 für n die Geschwindigkeitskonstanten berechnen. Der Grad der Reaktion wird dann durch die Zahl für n bestimmt, für welche die aus verschiedenen Versuchen berechneten Werte von n übereinstimmen. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass eine Reihe von Glasröhren, die je 15 ccm 1% Lösung von gelbem Phosphor in Phosphorbromür enthielten, in ein Bad von 172°

resp. 184° gebracht wurden; dann wurden die Röhren eine nach der anderen herausgenommen und der abgeschiedene rote Phosphor bestimmt. Als der richtige Wert für n wurde 2 gefunden, d. h. die Molekulargrösse des roten Phosphors wäre 2 (P_4). „Dem stehen aber," bemerkt der Verfasser dazu, „Bedenken entgegen, man sollte den roten P seinem ganzen Verhalten nach, welches so stark von dem des gelben abweicht, eher für ein hochpolymerisiertes Produkt halten." Der Verfasssr bringt diesen Gedanken so in Uebereinstimmung mit den Resultaten seiner Arbeit, dass er annimmt, „dass die Reaktion stufenweise erfolgt, dass sich im ersten Stadium eine sehr labile Verbindung P_8 bildet, welche sich mit grosser Geschwindigkeit höher polymerisiert."

Polymere Körper sind in der anorganischen Chemie reichlich bekannt, z. B. NO_2 und N_2O_4 [1]), der Zerfall des Joddampfes bei hoher Temperatur. Doch können die Verhältnisse auch viel verwickelter liegen, indem ein Stoff im Stande ist sowohl polymorphe als auch polymere Formen je nach den Bedingungen zu liefern, z. B. vielleicht bei den Formen der Nitrate von Kalium und Ammonium [2]), Ammoniumnitrat kommt in nicht weniger wie 4 festen Formen vor [3]). Besonders verwickelt aber liegen die Verhältnisse beim Schwefel. Es existieren 2 dampfförmige Formen, S_2 und S_8, die polymer sind, wenigstens 2 flüssige Formen, die auch polymer sind, und ausserdem eine grosse Anzahl fester Formen, von denen nicht weniger als 7 krystallisierte beschrieben werden. Von diesen sind wohl nur 2, der

---

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie II, 2, 318.

[2]) Wegscheider, Monatshefte XXII, 926.

[3]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie II, 2, 418.

rhombische und der monokline Schwefel genauer untersucht. Eine kurze Zusammenstellung der auf diese Verhältnisse bezüglichen Arbeiten ist vielleicht nicht ohne Interesse.

Die Frage, woher die verschiedene Dichte des Schwefeldampfes bei verschiedenen Temperaturen herrühre, wurde zuerst von Biltz[1]) untersucht, der feststellte, dass sich Molekeln S_6, deren Existenz früher angenommen war, im Schwefeldampfe weder durch die Dumas'sche noch durch die V. Meyer'sche Methode nachweisen liessen, während die Dumas'sche Existenz von Molekeln S_2 bestätigt wurde.

Neuerdings ist von Biltz[2]) mittelst des Dumasverfahrens bei vermindertem Drucke festgestellt worden: „Bei niederer Temperatur besteht der Schwefel aus Molekülen S_8. Diese Moleküle S_8 sind ziemlich unbeständig, schon bei dem Siedepunkte des Schwefels beginnen sie zu dissociiren in Molekel S_2 bei etwa 900° ist der Zerfall der Moleküle S_8 beendet. Andere Schwefelmolekel als S_8 und S_2 sind nicht nachgewiesen, und auch nicht wahrscheinlich." Durch die Beckmannsche Siedemethode wurde die Existenz von Molekeln S_8 bei niedriger Temperatur und in Lösung bewiesen[3]).

Wir gehen jetzt auf die Verhältnisse bei flüssigem Schwefel ein. Der gelbe prismatische Schwefel schmilzt bei 120°, er verwandelt sich dabei in eine hellgelbe Flüssigkeit, die beim Abkühlen sofort zu prismatischem Schwefel erstarrt. Erhitzt man den Schwefel weiter, so wird er immer

---

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie 2, 920, 941; 3, 229.

[2]) Monatshefte XXII. 631.

[3]) E. Beckmann, Ztschr. f. physik. Chemie 5, 80. — Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie 19, 425.

zäher und dunkler, bei 250° ist er in eine „schwarzrote Masse übergangen, die so zähe ist, das man das Gefäss umkehren kann, ohne dass sie ausfliesst[1]).“ Bei 450° ist der Schwefel wieder leicht flüssig.

Kühlt man erhitzte Schwefelproben plötzlich ab, so erhält man folgende Rssultate[2]):

Erhitzung:	nach dem Abkühlen:	Löslichkeit:
bis 140°:	fest, gelb:	vollkommen löslich.
155°:	gelb, krystallisiert:	Spuren löslicher S.
163°:		etwas unlöslicher S.
170°:	bleibt einige Zeit weich:	viel unlöslicher S.
180°:	Wird der Schwefel langsam nach dem Erhitzen auf 180° abgekühlt und dann abgeschreckt, so verhält er sich, wie wenn er nur auf 160° erhitzt worden wäre.	

Magnus[3]) unterscheidet 2 Arten von amorphem Schwefel.

1. eine in CS_2 unlösliche Modifikation, die in den Schwefelblumen und im abgeschreckten Schwefel vorhanden ist, und

2. eine in CS_2 lösliche Form, die aber durch Abdampfen des Lösungsmittel unlöslich wird.

Ostwald erklärt die Löslichkeitsverhältnisse in CS_2 durch Bildung einer colloidalen Lösung von amorphem Schwefel in CS_2.

Ostwald fasst den amorphen Schwefel als eine Flüssigkeit „von sehr grosser innerer Reibung auf. Dies ist dadurch begründet, dass amorphe feste Körper einen stetigen

[1]) Ostwald, Grundlinien d. anorg. Chemie, 264.

[2]) Oswald, Lehrb. d. allgem. Chemie II,2, 451. — Berthelot, Ann. chim. phys. 3, 476, (1857).

[3]) Pogg Annalen 92, 308. (1854). 99, 145, 1856.

Uebergang in die flüssige Formart zeigen, wenn man sie erwärmt: es lässt sich kein bestimmter Schmelzpunkt beobachten, sondern die innere Reibung nimmt stetig ab, und ebenso ändern sich alle anderen Eigenschaften stetig, bis eine Flüssigkeit mit ihren charakteristischen Eigenschaften entstanden ist[1]." Dieser amorphe Schwefel ist dem krystallinischen Schwefel gegenüber wohl polymer oder isomer, da er sich ihm gegenüber als ein fremder Stoff verhält. Er setzt nämlich den Schmelzpunkt von krystallinischem Schwefel, in dem er aufgelöst ist, herunter[2].

Wir gehen jetzt zu den krystallisierten Modifikationen über. Man betrachtet den rhombischen und monoklinen Schwefel als polymorph[2]." Die Gründe hierfür sind folgende:

Nach dem Phasengesetz muss beim Berühren mit der beständigen Form eines polymorphen Körpers die unbeständige übergehen, wie es beim Schwefel geschieht.

2. Wie sich für die polymorphen Körper nachweisen lässt, muss der Schmelzpunkt der bei dieser Temperatur beständigen Form über dem der unbeständigen liegen. Rhombischer Schwefel schmilzt bei 114,5°, monokliner bei 120°[2]) Ueber 95,6° C. nach Reicher[4]), oder 97,2—98,4 nach Gernez[5]) ist der monokline Schwefel beständiger als der rhombische.

---

[1]) Ostwald, Grundlin. d. anorg. Chem., S. 264.

[2]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II, II, 400.

[3]) Reicher, Groth's Zeitschr. f. Krystallogr. 8, 603

[4]) Gernez, Compt. rend. 1884, 98, 810, 915.

3) Dagegen ist bei tiefer Temperatur der gelbe Schwefel in CS_2 löslicher.

4) Die beiden Formen sind nur im festen Zustande verschieden, geben aber identische Schmelzen.

„Es giebt keine Lösung von monoklinem Schwefel in geschmolzenem rhombischen[1]);“ während wir vorhin sahen, dass eine Lösung von amorphem Schwefel in geschmolzenem Krystallschwefel existiert.

Ausserdem sind noch folgende Schwefelmodificationen beschrieben:

γ) monoklin, fast farblos

δ) monoklin, Beständigkeitsgrenze 14°.

ε) hexagonal rhomboëdrisch

ζ) schwarzer Schwefel, der dadurch entsteht, dass man gelben Schwefel plötzlich einer hohen Temperatur aussetzt. Er wird von Muthmann dem metallischen Selen und Tellur für analog gehalten[2]).

Wir wenden uns nun zur Betrachtung der anorganischen Isomeriefälle. Es wären hierbei zwei Kategorien denkbar:

1. Isomerie zweier Nichtelektrolyten — oder zweier Ionen.

2. Isomere, „in denen Anionen und Kationen derartig verschieden sind, dass sich durch deren Addition die gleiche Atomzahl ergiebt[3]).“

Für die erste Klasse sind sehr spärlich Beispiele bekannt, deren Zugehörigkeit zu dieser Kategorie noch bestritten wird. Wir werden die wenigen Fälle einzeln besprechen.

---

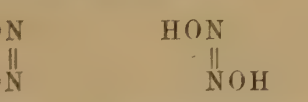
[1]) Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie II, 2, 400.

[2]) Ueber die Modifikationen des Schwefels vgl. Hintze, Handbuch d. Mineralog. I, 93—95.

[3]) Hantzsch, Ztchr. f. anorg. Chem. XIX, 107.

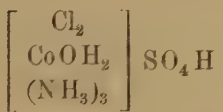
1. Es ist ein der untersalpetrigen Säure isomeres Nitramin von Thiele hergestellt worden[1]), dem dieser die Formeln $NH_2 - NO_2$ resp. $NH = NOOH$ zuschreibt.

Hantzsch[2]) dagegen hält diese Körper für Stereoisomere und schreibt ihnen folgende Formeln zu:

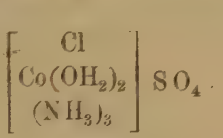


Nitramid Untersalpetrigessäure

Weiter hat Werner[3]) einmal durch Fällen einer Lösung von

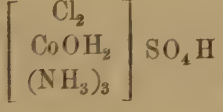


mit Alkohol ein graublaues Chlorodiaquotriaminokobaltsulfat



erhalten, das in Wasser leicht löslich war.

Wenn er die schwach schwefelsaure wässrige Lösung von



[1]) Annal. Chemie 288, 267.

[2]) Ann. Chem. 292, 340. 296, 100, 111.

[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. 15, 147 ff.

einige Stunden stehen liess, so schied sich ein „prachtvoll violettes fast unlösliches Salz [2])“ von der Formel

$$\text{II} \left[\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Co}(\text{OH}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right] \text{SO}_4$$

ab, ein Isomeres des oben erhaltenen.

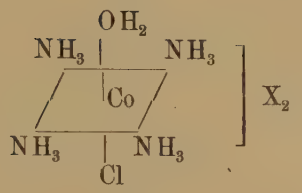
Während I mit Salzsäure sofort Dichloroaquotriaminkobaltchlorid

$$\left[\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Co}(\text{OH}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right] \text{Cl}$$

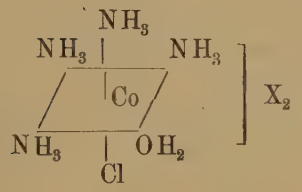
(schwer löslich) bildete, erhielt Werner bei II mit HCl.

$$\left[\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Co}\,(\text{OH})_2 \\ \text{NH}_3 \end{matrix} \right] \text{Cl}_2$$

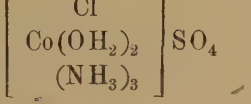
einen unbeständigen Körper, der sich wieder zu einem Angehörigen der ursprünglichen Salzreihe zurück umwandeln kann. Werner erklärt diese Erscheinungen folgendermassen: Er schliesst aus Untersuchungen, die teils von ihm, teils von Jörgensen über Dichloro- und Dinitrotetraminsalze angestellt wurden, dass das in das komplexe Radical eintretende Wassermolekül die Tendenz habe, zum Kobalt gebundenen Chloratom in Nachbarstellung zu treten, so dass

I. 

in

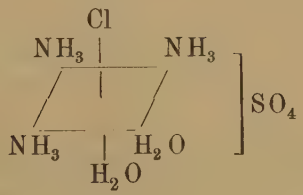
II. 

übergehen müsste. Verbindungen des Typus I sind noch unbekannt. Unter Berücksichtigung dieser Thatsache scheidet von den für die oben erwähnten Isomeren

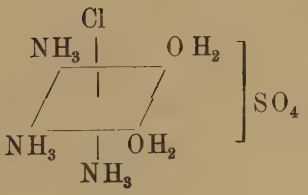


möglichen drei Formeln:

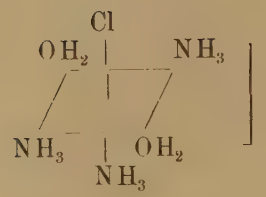
I.



II.



III.



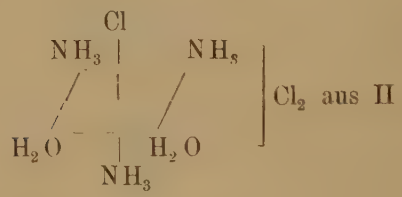
I aus, während Werner

II den schwerlöslichen

III den leichtlöslichen Isomeren zuschreibt.

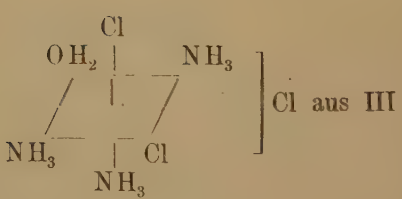
Die aus diesen Körpern durch HCl entstehenden Chloride sollen so konstituiert sein (vgl. S. 22).

IV.

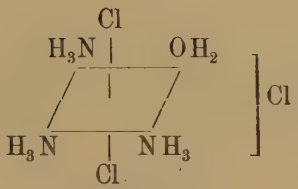


und

V.



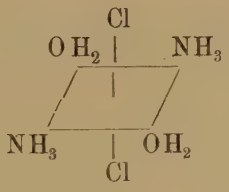
V wäre dann vielleicht ein Isomeres zu:

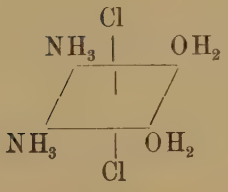


(Dichrosalz)

von dem „es in verschiedenen, allerdings nicht den ausgeprägten Eigenschaften sich unterscheidet."

Am Schluss seiner Arbeit stellt Werner noch für 2 isomere Dichlorodiaquodiaminocobaltchloride folgende Raumformeln auf.





Gegen diese Werner'sche Untersuchung hat Jörgensen eine ganze Reihe von Einwendungen gemacht[1]), namentlich scheint die theorethische Grundlage der Werner'schen Untersuchungen nicht absolut sicher zu sein[2]). Genauere

[1]) Anorg. Chemie 14, 406 ff.; 19, 111 ff.

[2]) Werner, Zeitschr. f. physik. Chemie 21, 228. — Petersen, Zeitschr. f. physik. Chemie, 22, 414.

Erörterungen dieser Verhältnisse würden hier zu weit führen Zu dieser Gruppe gehört auch noch die Isomerie zwischen Croceo und Flavosalzen, die beide die Formel:

$$\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]X \text{ haben,}$$

die von Werner durch Unterschiede in der räumlichen Anordnung, von Jörgensen durch den Unterschied von Nitro- und Salpetrigsäureverbindungen erklärt wird, und die zwei Reihen von Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalzen. Weiterhin gehören hierher auch Dirhodanato- und Diisorhodanatodiäthylendiaminverbindungen[1]) und die von Hofmann und Jenny[2]) dargestellten isomeren Tetramine $Co(NH_3)_4(SO_3)_2NH_4$ und ihre Natriumverbindungen.

Viel häufiger ist der Fall, dass bei zwei isomeren Salzen zwar die Anionen und Kationen verschieden zusammengesetzt sind, dass man aber durch Addition der Atome beide Salze aus einer gleichen Anzahl gleicher Atome bestehend findet. Vielleicht ist es nicht ohne Interesse die geringe Anzahl anorganischer Isomeren, die sich in der Litteratur finden lassen, zusammenzustellen[3]).

$$\left[\begin{matrix}Br\\Co\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]SO_4 \qquad \left[\begin{matrix}SO_4\\Co\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]Br.$$

---

[1]) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 91 ff.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3855.

[3]) Hantzsch, Ztschr. f. anorg. Chem. 19, 107; Sabanejeff, Ztschr. f. anorg. Chem. 18, 481. Werner, ibid. 15, 145.

$$\left[\begin{matrix}NO_3\\Co\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]SO_4 \qquad \left[\begin{matrix}SO_4\\Co\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]NO_3$$

$$\left[\begin{matrix}Br\\Co\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]C_2O_4 \qquad \left[\begin{matrix}C_2O_4\\Co\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]Br$$

$$\left[\begin{matrix}Cl\\Co(NH_3)_4\\NO_2\end{matrix}\right]Cl \qquad \left[\begin{matrix}Cl_2\\Co\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]NO_2$$

$Pt(NH_3)_4 \cdot ZnCl_4$; $Zn(NH_3)_4 \cdot PtCl_4$

$Pt(NH_3)_4 \cdot CuCl_4$; $Cu(NH_3)_4 \cdot PtCl_4$

$Pt\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{matrix} \cdot PtCl_4$; $Pt(NH_3)_4 \cdot PtCl_6$

$$Co(NH_3)_6 \cdot Co(NO_2)_6$$

und $Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix} \cdot Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}$

$$Co(NH_3)_6 \cdot \left[Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]_3$$

und $\left[\begin{matrix}(NO_2)_2\\Co\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]_3 \cdot Co(NO_2)_6$.

Einfachere Fälle sind:

$SO_2\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ $\qquad$ NH_4SONH.

1. Hydroxylaminhypophosphit und saures Ammoniumphosphit.
2. Hydroxylamindithionat und Ammoniumpersulfat.
3. Hydrazinphosphit und saures Ammoniumamidophosphat.
4. Saures Hydrazinphosphit und Ammoniumsubphosphat,
5. Hydraziphosphat und Hydroxylaminamidophosphat.
6. Saures Hydrazinphosphat und Hydroxylaminsubphosphat.
7. Hydrazinsubphosphat und Ammoniumdimetaphosphat.
8. Ammoniumoxyamidosulfonat, Hydroxylaminamidosulfonat und Hydrazinsulfat.

Besonders zahlreich ist diese Klasse von Isomeren bei wasserhaltigen Chromsalzen vorhanden. In diesen Salzen ist das Wasser kein Krystallwasser, sondern Konstitutionswasser. Entzieht man z. B. dem $CrCl_3 + 6$ aqu. sein Wasser, so geht es in einen pfirsichblüthfarbenen Stoff über, der in Wasser unlöslich ist und sich darin erst beim Erhitzen auf 180° oder auf Zusatz einer minimalen Menge $CrCl_2$ wieder zu $CrCl_3 + 6$ aqu. auflöst. Es liegen von solchen wasserhaltigen Körpern in der Regel zwei Isomere vor „eine blaue und eine grüne Form."

So existieren z. B.

grünes	und	blaues	Chlorid.
„	„	„	Bromid.
„	„	„	Sulfat.
„ (sehr unbeständiges)	„	„	Nitrat.

Beide Formen finden sich sowohl in der Lösung wie im festen Zustande, und zwar geht die grüne Lösung beim langen Stehen allmählig in die violette über. Am besten bekannt sind durch die Arbeiten Recouras und eine schöne Untersuchung von Werner und Gubser die Verhältnisse

beim Chromchlorid. $CrCl_3 \cdot 6$ aqu.[1]). Es hat sich folgendes ergeben:

Man erhält festes krystallisiertes $CrCl_3 \cdot 6$ aqu. in der grünen Modifikation, wenn man eine Lösung von Chromchlorid in der Wärme mit HCl sättigt, in der blauen beim Sättigen in der Kälte. In der Lösung geht bei gewöhnlicher Temperatur das grüne Chlorid in das blaue über. Das ist von Werner durch die Leitfähigkeitsbestimmungen, von Recoura durch thermochemische Daten festgestellt worden. Bei der Umwandlung von gelöstem grünen Salz in blaues wurden 9,4 Cal. frei, von festem blauen in festes grünes — 2,66 Cal. Die Lösungswärme des grünen Salzes beträgt — 0,04; die des blauen + 12,02 Cal.

Das blaue Salz zerfällt in seinen Lösungen in 4 Zonen, den Chromkomplex und 3 Cl, was sich aus hygroskopischen Bestimmungen ergiebt. Seine Leitfähigkeit beträgt bei 125 l Verdünnung und 25° μ_{125} im Mittel 324,5.

In seiner Lösung ist sämtliches Chlor durch Silbernitrat fällbar. Es entspricht in der Grösse seiner Leitfähigkeit und in seinem Verhalten dem Hexaminochromchlorid $Cr(NH_3)_6Cl_3$, dessen Leitfähigkeit unter gleichen Umständen $\mu = 353$ ist. Deshalb schreibt Werner seine Formel

$$[Cr \cdot 6H_2O]Cl_3.$$

Die Leitfähigkeit des grünen Salzes beträgt bei 0° $\mu_{125} = 50$, sie wächst allmählich bis auf $\mu_{125} = 164{,}2$, während sie für eine Lösung von blauem Salze bei 0° $\mu_{125} = 174{,}7$ beträgt. Da nun die Leitfähigkeit des Chlorkaliums bei 0° und 125 l Verdünnung 77,6 und für:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges., 34, 1579.

$$\left[\begin{array}{c} (NH_3)_4 \\ Co - NO_2 \\ Cl \end{array}\right] Cl$$

bei 0^0 $\mu = 68$ beträgt, während für $Ba(Cl_2)\mu_{125} = 131{,}8$ ist, so schliessen Werner und Gubser, dass das grüne Salz in Lösung nur in zwei Ionen zerfallen ist.

Diese Vermutung wurde bestätigt durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode.

Weiterhin wurde durch mit grosser Geschicklichkeit angestellte analytische Versuche nachgewiesen, dass von den drei Atomen Chlor in reiner grüner Chloridlösung nur eines durch Silbernitrat fällbar, d. h. als Ion vorhanden ist. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, „dass im grünen Hydrat $CrCl_3 \cdot 6$ aqu. 2 Chloratome in direkter Bindung mit dem Chromatome stehen, während das dritte Atom Chlor sich in indirekter Bindung befindet."

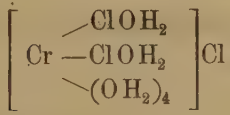
Ausserdem sind noch von den 6 Wassermolekülen 2 weniger festgebunden als die anderen 4. „Sie können aus der Verbindung austreten, ohne dass damit eine Aenderung in der Funktion der Chloratome auftritt."

Das aus dem Hexahydrat durch Wasser entziehende Mittel entstandene Tetrahydrat verhält sich in Lösung ganz wie das Hexahydrat. Seine Leitfähigkeit ist bei 0^0 für $\mu_{125} = 49$; nur $^1/_3$ des Chlors kann durch Silber gefällt werden. Diese zwei Wassermoleküle sind fernerhin gegen 2 Moleküle Alkalichlorid ersetzbar z. B. gegen 2 CsCl, deren Chloratome als Ionen abgespalten sind, sodass sich für das Cäsiumsalz die Formel:

$$\left[\begin{array}{c} ClCs \\ Cr - ClCs \\ (OH_2)_4 \end{array}\right] Cl_3 \text{ ergiebt.}$$

Als Ausdruck für alle diese Thatsachen und mit Rücksicht auf die bei komplexen Kobaltsalzen gemachten Erfahrungen werden dann folgende Formeln aufgestellt:

$[Cr(OH_2)_6]\ Cl_2$ für das blaue,



für des grüne Chlorid.

Diese Art von Isomerie bezeichnet Werner als „Hydratisomerie.“ Auch beim Chromhydroxyd sind derartige Isomere, besonders von Recoura[1]), beschrieben worden. In dem folgenden experimentellen Teile, wurde versucht die Fällungs- und Lösungsverhältnisse des Chromhydroxydes durch Basen genauer zu untersuchen.

---

[1]) Compt. rend. 102, 865; 113, 1037; 118, 1146; 120, 1335

Experimenteller Teil.

I. Das Verhalten des Chromhydroxyds in Metallbasenlösung.

A. Fällung des Chromhydroxydes durch Metallbasen.

Es ist bekannt, dass frischgefälltes[1]) Chromhydroxyd sich leicht in Metallbasen zu einer grünen Flüssigkeit auflöst, und es sollte zunächst geprüft werden, ob zu dieser Auflösung ein grösserer Ueberschuss von Lauge verbraucht wird, oder ob stets eine Auflösung eintritt, wenn mehr als die zur Fällung nötige Menge Base vorhanden ist.

Die Versuche wurden ausgeführt mit einer, im Uebergang von der grünen in die blaue Modifikation befindenlichen Lösung von

$$Cl\,Cl_3 \cdot 6\,H_2\,O,$$

die durch Auflösung von rotem

$$Cr\,Cl_3$$

in Wasser unter Zusatz

$$Cr\,Cl_2$$

hergestellt worden war.

---

[1]) Ueber die Löslichkeit der getrockneten Chromhydroxyde siehe W. Herz, Ztschr. f. anorg. Chemie 28.

Von dieser Lösung, deren Gehalt bekannt war, wurden 10 ccm mit etwas mehr als der Ausfällung nötigen Menge Lauge versetzt in einem grossen Wägeglase zusammengebracht, absitzen gelassen, filtriert und das Gewicht des ausgefällten Chromhydroxydes bestimmt. Ausserdem wurden noch Fällungen bei 100° mit denselben Basen vorgenommen. Diese Analysen waren ziemlich unangenehmer Natur. Der Niederschlag verstopfte die Filter und war schwer auswaschbar, so dass jede Analyse 5—6 Tage dauerte. Ausserdem zeigte sich die Substanz des Filters oft schwer veraschbar. In diesem Falle war die Bestimmung unbrauchbar, da mehrstündiges Erhitzen des Tiegels auf dem Teclubrenner oder Befeuchten des Niederschlags mit conc. Salpetersäure nicht zur vollständigen Verbrennung führten.

Die Chromlösung enthielt:

0,280 g $Cr_2 O_3$ in 10 ccm.

1. Fällung des Chromhydroxyds durch die Basen der Alkalimetallreihe.

I. 10 ccm Lithiumhydroxyd 1,333 n auf 10 ccm Chromchloridlösung $1{,}12 \frac{Cr}{3}$ n.

a) Bei Zimmertemperatur:

0,2800 g (Fehler 0,0 %)
0,2786 g (Fehler — 0,5 %)

b) Bei 100°:

0,2811 g (Fehler 0,4 %) $Cr_2 O_3$.

II. 10 ccm Natriumhydroxyd 1,209 n auf 10 ccm Chromchloridlösung $1{,}12 \frac{Cr}{n}$ n

a) Bei Zimmertemperatur:

0,2793 g (Fehler — 0,2 %)
0,2804 g (Fehler + 0,1 %)

b) Bei 100°:

0,2804 g (Fehler + 0,1 %) Cr_2O_3.

III. 10 ccm Kaliumhydroxyd 1,132 n auf 10 ccm Chromchloridlösung $1{,}12\frac{Cr}{3}$ n

a) Bei Zimmertemperatur:

0,2782 g (Fehler — 0,6 %)
0,2785 g (Fehler - 0,5 %)

b) Bei 100°:

0,2796 g (Fehler 0,1) Cr_2O_3.

An die Alkalimetalle schliesst sich das Tetramethylammoniumhydroxyd an. Die Analysen waren besonders unangenehmer Natur. Die erste von den beiden nachfolgenden Analysen ist über eine Woche gewaschen worden und gab noch immer 0,3 % zuviel, bei der zweiten zeigte sich das Filter unverwaschbar, was gerade bei diesen Analysen oft der Fall war.

IV. 10 ccm Tetramethylammoniumhxdroxyd 1,15 n auf 10 ccm Chromchloridlösung $1{,}12\ \frac{Cr}{n}$

a) Bei Zimmertemperatur:

0,2809 g (Fehler 0,3 %)

b) Bei 100°:

0,2836 g (Fehler 1,2 %).

Als Resultat dieser Versuche ergiebt sich, dass der bei den oben angeführtern Analysen vorhandene geringe Ueberschuss der Base zu Verlusten durch Lösung des Hydroxydes nicht führt. Siewert[1]) giebt an, dass jedes durch Kalihydroxyd gefällte Chromhydroxyd Kalium enthält. Aus meinen Analysen geht hervor, dass die Verunreinigung zum mindesten so gering ist, dass sie analytisch nicht in Frage kommt.

2. Fällung des Chromhydroxydes durch die Basen der Erdalkalimetallreihe.

Die Analysen wurden auf folgendem Wege gemacht: In einem grossen Wägegläschen wurde die zur Fällung nötige Menge des Oxydes der Erdalkalienmetalle plus einem kleinen Ueberschuss abgewogen und dann das Oxyd durch Löschen mit Wasser in das Hydroxyd übergeführt. Nun wurden 10 ccm Chromchloridlösung hinzugefügt, das Wägegläschen mit einer Kautschukkappe geschlossen, in einen Schüttelthermostaten gespannt und mehrere Tage lang geschüttelt. (25°). Dann wurde absitzen gelassen, der Niederschlag auf einem Saugfilter mit Platinconus abfiltriert, gewaschen, in Salzsäure gelöst und das Chrom auf dem gewöhnlichen Wege mittelst Ammoniak bestimmt.

Als Proben seien angegeben die Analysen mit Baryumhydroxyd

0,2805 g (Fehler 0,2 %)
0,2799 g (Fehler 0,0 %)

mit Calciumhydroxyd.

0,279 g (Fehler 0,3 %)
0,2803 g (Fehler 0,1 %) g Cr_2O_3.

[1]) Dammer, Handb. d. anorg. Chem., III, 529.

Auch durch Magnesium- und Strontiumhydroxyd trat quantitative Fällung ein.

Chromhydroxyd löst sich in bedeutendem Ueberschuss von Baryumlauge beträchtlich,

(eine Analyse ergab z. B.)

0,0303 g Cr_2O_3 in 20 ccm.)

von Strontiumlauge etwas auf, (an der schwachgrünen Farbe der Lösung kenntlich); bei Calcium- und Magnesiumhydroxyd wurde keine Löslichkeit wahrgenommen, was wohl in der schwachen Löslichkeit der Basen seinen Grund hat.

B. Versuche mit der Lösung von Chromhydroxyd in Metallbasen.

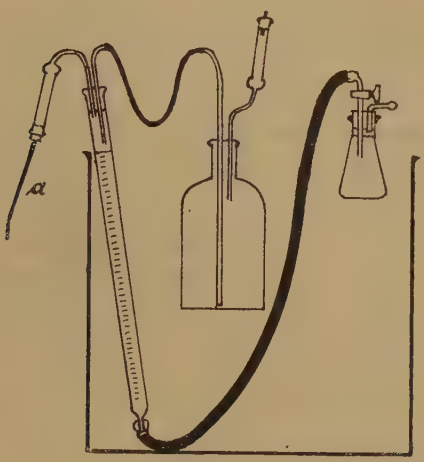
Dass Chromhydroxyd durch langes Stehen oder durch Erwärmen aus seinen Lösungen in Metallbasen ausgefällt wird, ist schon seit langer Zeit bekannt. Diese Thatsachen lassen darauf schliessen, dass die Lösung einen labilen Zustand darstellt, eine Vermutung, die noch weitere Bestätigung erfährt, da es sich herausstellte, dass ein geringer Ueberschuss von nicht gelöstem Chromhydroxyd die Ausfällung sehr beschleunigt, weil er als Keim dient.

---

1. Einfluss der Temperatur.

Zunächst wurde versucht, die Temperatur zu bestimmen, bei der das sich bildende Chromhydroxyd nicht mehr durch einen geringen Ueberschuss von Base in Lösung gebracht wird.

Dazu diente folgender Apparat:



In dem grossen, mit Wasser gefüllten Topfe, dessen Temperatur durch eine untergestellte Flamme langsam gesteigert wird (1° in 30 Minuten), befindet sich eine Flasche mit Natronlauge. Diese ist mit einer Bürette durch einen Gummischlauch verbunden, die Bürette ihrerseits durch einen Vakuumschlauch mit einem Hahne, der in der einen Durchbohrung eines doppelt durchlochten Gummistopfens sitzt; in der anderen steckt ein Glasrohr, das mit einer Saugpumpe kommuniziert. Dreht man nun den Hahn der Saugpumpe etwas auf und setzt den Gummistopfen auf den Hals eines Erlenmeyers, so kann man beliebige Mengen Natronlauge in den Kolben bringen. Durch Saugen an dem Schlauche a kann man die Bürette wieder füllen. In den Erlenmeyer pipettiert man die Chromlösung, lässt ihn 20 Minuten im Wasser hängen, und setzt dann aus der

Bürette etwas mehr als die zur Lösung notwendige Menge Natronlauge, die man durch einen Vorversuch ermittelt hat, hinzu.

Ein Vorversuch mit Chromalaunlösung ergab:

Temperatur	Zustand der Flüssigkeit
31°	Klare Lösung
35°	Klare Lösung, beim Stehen trüb
40°	Die Lösung ist trüb.
42°	„ „ „ „
44°	„ „ „ „

Der Hauptversuch ergab:

Temperatur	Zustand der Flüssigkeit
33°	Klare Lösung
34°	„ „
35°	„ „
36°	„ „
37°	„ „
38°	Lösung etwas trüb.
39°	„ „ „
40°	Es tritt keine Lösung ein.

Ebenso wurde versucht, den Punkt zu finden, an dem das aus einer Lösung grünen Chromchlorides gefällte Hydroxyd sich nicht mehr in überschüssiger Natronlauge löst. Gearbeitet wurde mit demselben Apparat und nach demselben Verfahren, wie bei der Chromalaunlösung.

Der Versuch ergab:

Temperatur	Zustand der Lösung.
34°	Klare Lösung
35°	„ „
36°	Lösung wird beim Stehen trüb.
37°	„ „ „ „ „
38°	Sofort trüb.

Resultat dieser Versuche ist, dass sich bei einem geringen Ueberschuss von Base über ca. 40° eine Lösung von Chromhydroxyd in Natronlauge nicht mehr bildet. Es war nun weiterhin die Frage zu entscheiden, bei welcher Temperatur eine bei Gegenwart von viel überschüssiger Base gebildete Lösung unter Abscheidung von Chromhydroxyd zerlegt wird. Es zeigte sich, dass die Temperatur, bei der Chromhydroxyd aus seinen Lösungen in Metallbasen gefällt wird, abhängig ist von der Menge der vorhandenen Base, von ihrem chemischen Charakter, vielleicht auch von der Versuchsanordnung.

In einen Erlenmeyer werden 10 ccm Chromlösung 0,675 n abpipettiert, dann mit je 10 ccm Lauge von verschiedener Normalität versetzt, die Flüssigkeit langsam erhitzt und an einem Thermometer die Temperatur abgelesen, bei der sie sich zu trüben begann. Die Bestimmung ist auf 1° genau.

Natronlauge:

5,4 n bei 82°, 83°, 83°.

2,7 n bei 76°, 76°.

Kalilauge:

2,8 n bei 98°, 97°, 98°.

1,4 n bei 85°, 86°, 85°.

2. Einfluss der Konzentration der Base auf die Löslichkeit des Chromhydroxydes.

Weiterhin wurde der Einfluss der Verdünnung bei verschiedenen Basen so untersucht, dass in eine bestimmte Menge Base aus einer Bürette Chromchloridlösung einfliessen gelassen wurde, bis sich in der Flüssigkeit ein Niederschlag zeigte.

Man muss dabei ziemlich langsam verfahren, weil sich Chromhydroxyd abscheidet, das sich nur schwer wieder löst und die Beobachtung erschwert.

Sodann wurden frisch bereitete Lösungen von grünem Chlorid benutzt. Um die Umwandlungsgeschwindigkeit in die violette Form zu verringern, wurden die Versuche bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt, und zwar bei 0°—3° plus. Als störend zeigt sich, dass der Punkt, wo der Niederschlag anftritt, in konzentrierten Lösungen zwar ziemlich scharf beobachtet werden kann, aber wegen der ausserordentlich intensiven grünen Farbe, die in dickeren Schichten die Lösung fast undurchsichtig macht, mit kleinen Mengen gearbeitet werden muss, was die Genauigkeit sehr beeinträchtigt. Andererseits beginnt in verdünnteren Lösungen, lange ehe der Punkt erreicht ist, wo ein deutlicher Niederschlag ausfällt, die Flüssigkeit trüb zu werden, was die Bestimmung wieder ungenau macht.

Diese Erscheinung wird bei Normalitäten von 1 normal an deutlich und ist bei der Normalität von 0,25 so beträcht-

lich, dass man eine Trübung bereits beobachten kann, ehe noch die Hälfte der zur Erzeugung eines Niederschlages nötigen Menge Chromchlorid zugeführt worden ist. Das subjektive Urteil des Beobachters spielt bei diesen Versuchen eine grosse Rolle, und ihre Exaktheit leidet unter diesen Umständen.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

1 ccm NaOH 5,905 n
2,5 ccm $CrCl_3$ 1,559 $\frac{Cr}{3}$ n

2 ccm Natronlauge 2,877 n
2,5 ccm $CrCl_3$ Lösung.

5 ccm Natronlauge 1,183 n
2,5 ccm $CrCl_3$ Lösung.

10 ccm Natronlauge 0,5905 n
2,5 ccm $CrCl_3$ Lösung.

20 ccm Natronlauge 2,88 n
2,5 ccm $CrCl_3$ Lösung.

1 ccm Kalilauge 4,67 n
2,4 ccm $CrCl_3$ Lösung

2 ccm Kalilauge 2,32
2,3 ccm $CrCl_3$ Lösung

5 ccm Kalilauge 0,936 n
2,3 ccm $CrCl_3$ Lösung

10 ccm Kalilauge 0,467 n
2,25 ccm $CrCl_3$ Lösung

20 ccm Kalilauge 0,232 n
2,4 ccm $CrCl_3$ Lösung

Aus diesen Versuchen ergiebt sich: Die Löslichkeit des Chromhydroxydes in Basen ist unabhängig von ihrer Verdünnung.

3. Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Basen auf die Löslichkeit des Chromhydroxydes.

Jetzt wurde untersucht wieviel Chromchloridlösung nötig ist, um verschiedene Basen zu sättigen.

Es wurde gefunden:

10 ccm Natronlauge 1,08 n
5,4 ccm Chromlösung 1,334 n

10 ccm Kalilauge 0,742 n
4,5 ccm Chromlösung

10 ccm Tetramethylammoniumhydroxyd 1,1 n
7,2 ccm Chromlösung.

Wenn man, wie die vorigen Versuche ergeben haben, annimmt, dass sich die Löslichkeit mit der Verdünnung nicht ändert, so berechnet sich aus diesen Zahlen für gleich normale Laugen:

$NaOH$	KOH	$(NH_3)_4OH$ 1 n
5 ccm	6 ccm	6,6 ccm

Chromchloridlösung 1,334 n.

Man sieht aus diesen Zahlen, deren Differenz zu bedeutend ist, um sich durch Versuchsfehler erklären zu lassen, dass die Löslichkeit nicht nur von der Menge der OH Ionen, sondern auch von dem chemischen Charakter des Kations abhängt.

Dass die Wirkung der Kalilauge auf Hydroxyde stärker als die der Natronlage ist, scheint auch aus Versuchen von

Herz[1]) und Rubenbauer[2]) über das Bleihydroxyd hervorzugehen.

Weiterhin wurden Versuche mit Basen, deren Lösung sehr stark konzentriertes Neutralsalz enthielten, gemacht.

KOH 0,742 n + KCl 10 ccm
4,25 ccm Chromlösung.

KOH 0,742 n + NaCl
4, ccm Chromlösung.

KOH 0,742 n + KBr
4,15 ccm Chromlösung.

Es scheint nach diesen Versuchen eine Beeinflussung der Löslichkeit durch Neutralsalze stattzufinden, die zwischen 5 und 10 p. C. beträgt.

Durch Mischen der Basen miteinander wird keine Veränderung der Löslichkeit bewirkt. Eine gute Prüfung der Genauigkeit der Methode erhält man, wenn man die unter 2 und 3 erhaltenen Zahlen für die Löslichkeit des Chromhydroxydes mit einander vergleicht.

Es muss dann sein:

$$\frac{N}{c\ n} = \frac{N_1}{c_1\ n_1},$$

wo N und N_1 die Normalitäten der bei B und C benutzten Basen, n und n_1 die der Chromlösungen,
c und c_1 die Zahlen der verbrauchten ccm Chromlösung sind.

---

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 28, 474.
[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. 30, 331.

Man findet für die Versuche:

a) mit Natronlauge:

1,515 = 1,500 (Diff. 1 p. C.)

b) mit Kalilauge:

1,25 = 1,26 (Diff. 1 p. C.)

Man kann also annehmen, dass der Fehler des Verfahrens 1 p. C. beträgt.

Betrachten wir die unter C gefundenen Versuchsergebnisse, so finden wir, unter der Voraussetzung, dass zur Fällung eines Mols Chromhydroxyd 3 Mol OH nötig sind, dass das Chromhydroxyd zur Auflösung bedarf:

3	$NaOH$	auf 2	$Cr(OH)_3$
3	KOH	auf 4	$Cr(OH)_3$
3,6	$(CH_3)_4NOH$	auf 8,8	$Cr(OH)_3$

II. Die Natur der Lösungen des Chromhydroxydes in Basen.

Das Aussehen gewisser Lösungen von Chromhydroxyd in Alkali besonders beim schwachen Erwärmen oder beim Versuch, einen frisch gefällten Niederschlag wieder zu lösen, ist dem Eindruck sehr ähnlich, den man von einer colloidalen Lösung gewinnt. Es wurde daher zur Prüfung der Natur der Lösungen des Chromhydroxyds in Alkali versucht, die Kriterien, die wir für colloidale Lösungen haben, auch auf unseren Fall anzuwenden. Es kamen

dafür in Betracht die Ausfällung von Colloiden durch Electrolyte, die Unfähigkeit, durch poröse Membranen zu wandern und schliesslich einige Leitfähigkeitsversuche.

Das erste der genannten Kriterien ist nur mit Vorsicht anzuwenden, denn die Betrachtung des vorliegenden Thatsachenmateriales lehrt, dass die Ausfällung von Colloiden nicht durch alle Elektrolyte gleichmässig erfolgt, sondern dass die verschiedenen Colloide auf bestimmte Salze spezifisch reagieren.

So fällen z. B. Kohlensäure und minimale Mengen kohlensaurer Salze ein von Graham[1]) dargestelltes Colloid der Kieselsäure nicht, dagegen Säuren oder andere Neutralsalze; ja, dieses Colloid entsteht sogar beim Eingiessen von Salzsäure in Wasserglaslösung, also gemischt mit Salzsäure und Kochsalz.

Ein anderes von Grimaux[2]) aus Kieselsäuremethylester (8 g) mit 200 g Wasser dargestelltes Hydrosol der Kieselsäure wird durch CO_2 nicht gelatiniert, wohl aber durch sehr bedeutende Mengen von Chlornatrium oder schwefelsaurem Kali.

Schneider[3]) beobachtete, dass Aluminiumchlorid- und -nitratlösungen im stande sind, frisch gefälltes und ausgewaschenes Ferrihydrat aufzunehmen, während Hans Schulze[4]) bei seinen schönen Arbeiten über die Hydrosole des Arsen- und Antimonsulfides fand, dass die Salze pro-

---

[1]) Phil. Transact. 1861. 183. — Ann. 121, 26.

[2]) Compt. rend. 98, 1439.

[3]) Liebichs Ann. 257, 172.

[4]) J. pr. Ch. [2] 25, 431. — J. pr. Ch. [2] 27, 320.

portional der Wertigkeit des in ihnen enthaltenen Metalles wirken, während die Säurereste nach der Reihenfolge Chloride, Sulfate, Nitrate geordnet werden können, sodass Aluminiumnitrat eins der wirksamsten Ausfällungsmittel colloidal gelösten Arsen- oder Antimonsulfides ist.

Es zeigte sich nun, dass die Lösung des Chromhydroxydes in Natronlauge durch Chlorkalium oder Chlornatrium nicht wesentlich beeinflusst wird, wie ja auch bereits aus der Thatsache folgt, dass sich Lösungen von Chromhydroxyd durch Zusatz von Natronlauge zu Chromchlorid überhaupt zu bilden vermögen. Vielleicht kann man aber die Thatsache, dass solche Lösungen sich allmählich unter Abscheidung von Chromhydroxyd zersetzen, wozu freilich bei grossem Ueberschuss von Lauge ein wochenlanges Stehen nötig ist, auf die Anwesenheit von Chloralkali zurückführen. In jüngster Zeit hat Vanino[1]) angegeben, dass Schwerspath ein charakteristisches Fällungsmittel für kolloidale Lösungen darstellt. Infolgedessen versetzte ich eine Lösung von Chromhydroxyd in Kalilauge mit Baryumsulfat, wodurch die Ausfällung des Colloides zweifellos beschleunigt wurde.

Viel deutlicher war der fällende Einfluss von Salzen der Alkalimetalle, wenn man eine Lösung von Chromhydroxyd in Barytlauge untersuchte. Ein Zusatz von Kaliumnitrat oder Natriumchlorid führte in ganz kurzer Zeit völlige Ausfällung herbei.

Ein entscheidenderes Kennzeichen für colloidale Lösungen ist es, dass sie nicht im Stande sind durch tierische Membranen hindurch zu diffundieren. Ich stellte deshalb wieder-

---

[1]) Ber. 35, 662.

holt den Versuch an, dass ich in einen Dialysator eine Lösung von Chromhydroxyd in verschiedenen Laugen brachte, und beobachtete, dass das Chromhydroxyd nicht durch die Blase hindurchgeht, während sich schon nach kurzer Zeit alkalische Reaktion des Wassers bemerkbar macht. Dialysiert man längere Zeit hindurch weiter, so fällt das Chromhydroxyd im Dialysator aus, und, wenn man eine etwas konzentrierte Lösung benutzt hat, so ist nach einiger Zeit der Dialysator mit einer dunkelgrünen Gallert gefüllt. Da für das Aluminiumhydroxyd in Natronlauge die Bildung von Aluminaten von Noyes[1]) durch kryoskopische Untersuchungen und von W. Herz[2]) durch Auffinden genauer stöchiometrischer Verhältnisse der Lösungen nachgewiesen war, wurde eine Lösung von Aluminiumhydroxyd in Natronlauge der Dialyse unterworfen. Schon nach kurzer Zeit liessen sich beträchtliche Mengen von Aluminium als durchdiffundiert nachweisen. Aehnliches ergaben Parallelversuche mit Natriumplumbat und Natriumzinkat. Bei letzterem wurde beobachtet, dass das Zink dem Chromhydroxyd in sofern nahe steht, als nur ein Teil durch die Membran diffundiert, während sich auf derselben Zinkhydroxyd abscheidet. Das steht mit der Anschauung von Hantzsch[3]) in Uebereinstimmung, dass das Zink in Laugen zum Teil colloidal und zum Teil als Zinkat gelöst ist.

Um zu untersuchen, ob das Verhalten des Chromhydroxydes in Metallbasenlösung nicht etwa doch in der hydrolytischen Spaltung eines Salzes seinen Grund hatte, wurde

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 694.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 155.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 30, 289.

die Leitfähigkeit einer ziemlich gesättigten Lösung von Chromhydroxyd in Natronlauge bestimmt, sodann aus der Lösung das Chromhydroxyd durch Erhitzen gefällt, abfiltriert und nun die Leitfähigkeit wieder bestimmt.

Sie war genau unverändert geblieben.

Hätte eine chemische Verbindung vorgelegen, so hätte bei dem Ausfall des Chromhydroxydes sich freie Natronlauge bilden, und die Leitfähigkeit durch die grosse Wanderungsgeschwindigkeit des Ions OH' beträchtlich steigern müssen.

Alle diese oben angeführten Verhältnisse sprechen mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Existenz einer colloidalen Lösung.

III. Ueber die Lösung des Chromhydroxydes in Ammoniak und den Ammoniakbasen.

Wenn man eine Lösung eines Chromisalzes zwecks quantitativer Analyse mit Ammoniak fällt, so zeigt sich, bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rotviolett gefärbt. Diese Erscheinung beruht auf der Bildung eines Chromtetraminchlorides.

$$ClCr4NH_3H_2OCl_2,$$

das besonders von Jörgensen untersucht worden ist.

Erhitzt man die Flüssigkeit längere Zeit auf 100°, so wird die Lösung farblos und man kann nun eine quantitative Bestimmung des Chroms vornehmen.

Zweck der Untersuchung war es, zu ermitteln:

1) Bei welchen Aminbasen eine solche Lösung eintritt;
2) Die zahlenmässige Abhängigkeit der gelösten Menge Chromhydroxyd von der Konzentration des Ammoniaks und der Temperatur zu finden.

Es zeigte sich zunächst bei einem Vorversuche, dass nur noch Monomethylamin Chromhydroxyd zu lösen vermag. Die Farbe der Lösung ist ein schönes Hellblau; es wurde von dem Niederschlag abfiltriert und stehen gelassen. In 24 Stunden fiel ein Niederschlag aus; bei Dimethylamin und Trimethylamin liess sich keine Löslichkeit nachweisen. In Tetramethylammoniumhydroxyd fand quantitative Lösung mit grüner Farbe statt, was bei der grossen Aehnlichkeit dieser Base mit dem Kali- und Natronhydroxyd zu erwarten stand.

Quantitative Fällung mit Ammoniakbasen.

Benutzt wurde dieselbe Chromchloridlösung wie bei den Analysen mit den Metallbasen.

Die Flüssigkeiten gingen gern trüb durchs Filter, man musste darauf sehen, dass die Basen durch Waschen vollkommen entfernt wurden, weil sich sonst die Filter schwer veraschen liessen.

Die Analysen wurden so ausgeführt, dass bei Monomethylamin ein geringer, bei Dimethylamin und Trimethylamin ein sehr beträchtlicher Ueberschuss der Basen zum Fällen benutzt wurde, dann liess man 24 Stunden stehen, dekantierte mehrmals durch ein Filter, wusch aus, und glühte im gewogenen Tiegel. Die Chromchloridlösung enthielt:

0,2800 g Cr_2O_3 in 10 ccm.

Die Analysen ergaben:

I. Monomethylamin.

0,2805 g Cr_2O_3 (Fehler 0,2 %)

II. Dimethylamin.

0,2796 g (Fehler 0,1 %)
0,2812 g (Fehler 0,4 %)

III. Trimethylamin.

0,2784 g (Fehler 0,5 %)
0,2796 g (Fehler 0,1 %)

Versuche zur Bestimmung der Löslichkeit von Chromhydroxyd in Ammoniak.

Nun sollte versucht werden, die Löslichkeit von Chromhydroxyd in Ammoniak von verschiedener Konzentration bei wechselnder Temperatur zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden daher Glasflaschen von der oben gezeichneten Form und ca. 100 ccm Inhalt mit 10 ccm Chromchloridlösung beschickt, bis an den Hals mit Ammoniaklösung von verschiedener Konzentration gefüllt und zugeschmolzen. Dann wurden sie in einem Schüttelthermostaten 4 Tage lang bei 25° geschüttelt, worauf absitzen gelassen wurde.

Die über dem Niederschlag stehende Lösung war farblos geworden, also kein Chrom in Lösung.

Der Versuch wurde mit ganz hochkonzentriertem Ammoniak wiederholt. Es wurde 6 Tage lang geschüttelt. Die Lösungen, die zu Anfang tief violett gewesen waren und alles

gefällte Chromhydroxyd gelöst enthalten hatten, waren fast farblos geworden.

Jetzt wurde der Thermostat auf 45° gebracht. Dazu wurde der Thermoregulator, um für die jetzt zur Regulation nötige grössere Gasmenge Platz zu haben, vergrössert und eine Selbstregulation für den Wasserstand angebracht.

Die Flüssigkeit war in 3 Tagen farblos.

Nunmehr wurden die Versuche bei 65° wiederholt. Die quantitative Ausfällung war in 10 Stunden beendet.

Nunmehr wurde der Thermostat auf 11,5° gebracht.

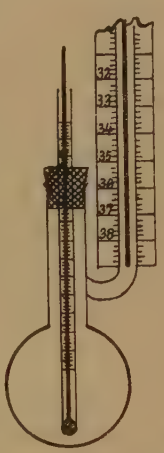
Es wurde durch offenstehende Fenster und durch den Thermostaten durchströmendes Wasser für Kühlung gesorgt. 14 Tage lang war die Witterung günstig, als aber warmes Wetter eintrat, konnte der Thermostat nicht länger auf dieser niedrigen Temperatur gehalten werden. Die Ausfällung war noch nicht quantitativ beendigt, doch war die vorher stark violette Flüssigkeit nur noch ganz leicht gefärbt.

Hieraus geht hervor, dass der in Lösung befindliche Körper in eine stabilere unlöslichere Form übergeht.

IV. Ueber die Umwandlung des Chromalauns.

Gelegentlich der unter I beschriebenen Versuche über die Ausfällung des Chromhydroxyds aus Chromalaun durch überschüssige Natronlauge bei langsamer Erwärmung wurden auch einige Bestimmungen über den Zersetzungspunkt des

Chromalauns ausgeführt. Die Untersuchung wurde in einem wesentlichen nach van't Hoff konstruierten, aber zur praktischen Handhabung etwas modifizierten Apparate vorgenommen.



An das Ansatzrohr eines kleinen Destillierkolbens ist eine Kapillare mit dahinter befestigter Scala angeschmolzen, durch den Hals führt ein in einem mit Siegellack gedichteten Gummistopfen steckendes Thermometer. Das Innere enthält Chromalaun, der etwas feucht ist, und ist vollständig mit Petroleum gefüllt. Das Ganze befindet sich in einem grossen, mit Wasser gefüllten Becherglase, dessen Temperatur langsam (1° in 30 Minuten) steigt. Temperatur und Stand des Petroleums in der Kapillare werden abgelesen. Nach jedem Versuche muss das Dilatometer neu gefüllt werden, wie sich aus Versuch 3 und 4, die mit nicht neu gefülltem Dilatometer unternommen waren ergiebt. Der Grund dafür ist der, dass sich der Chromalaun, wenn überhaupt, nur sehr langsam zurück umwandelt.

Durch einen Vorversuch wurde bestimmt, dass der Umwandlungspunkt des Chromalauns über 45° Celsius liegt.

Die Versuche ergaben:

1) Chromalaun verkleinert bei der Umwandlung sein Volumen.

2) Der Umwandlungspunkt liegt zwischen 49 und 50°.

Versuch I und II.

Temper.	P. I D.		P. II D.	
44	10,2			
45	8,9	1,3	27	
46	7,7	1,2	24,5	2,5
47	6,4	1,3		2,4
48	5,2	1,2	19,7	2,4
49	10	—4,8	22	—2,3

Versuche III und IV.

Temper.	P. III D.		P. IV D.	
46	22,2		12,5	
47	21	1,2	11,1	1,4
48	14,6	1,4	4,7	1,4
49	18,0	1,6	8,2	0,9

P bedeutet den Stand des Petroleums in der Kapillare, D die Differenz zwischen P bei t^0 und P bei $t—1^0$.

Lebenslauf.

Ich, Waldemar, Hermann, Eberhard, Ernst Fischer, evangelischer Confession, wurde am 16ten November 1879 zu Breslau als Sohn des Geheimen Medizinalrats Professor Dr. Fischer und seiner Frau Ida geb. Holz geboren.

Zunächst besuchte ich das Johannes-Gymnasium und die Privatschule von Mittelhaus, beide zu Breslau, nach der Uebersiedlung meiner Eltern nach Berlin das Friedrichs-Gymnasium daselbst, das ich am 12ten März 1898 mit dem Zeugnisse der Reife verliess. Ich studierte nunmehr bis Schluss des Sommer-Semesters 1899 Chemie und Physik in Berlin, und setzte hierauf meine Studien in Breslau fort. Am 20ten Februar 1901 bestand ich das Verbandsexamen. Am 11ten Juni 1902 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Abegg, Baumgartner, Blasius, Ebbinghaus, E. Fischer, Freudenthal, Herz, Heydweiller, Hintze, Jahn, Ladenburg, Landoldt, O. E. Meyer, Pringsheim, Scholtz, Schwarz, Warburg.

Ihnen allen spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Thesen.

1. Die von A. Sachs beobachteten tetartoëdrischen Eigentümlichkeiten der Langbeinitkrystalle erweisen die Hemiëdrie und Tetartoëdrie als subordinierte Ausbildungsformen der Krystallsysteme.
2. Die Bedeutung der Katalyse liegt nicht nur darin, dass Reaktionen beschleunigt werden, sondern auch darin, dass durch Beschleunigung von Nebenreaktionen der Reaktionsverlauf überhaupt geändert wird.
3. Die Existenz anorganischer Isomeren ist als bewiesen zu betrachten.